

米糠加工副产物生产阿魏酸的高值化利用研究进展

王新颖, 孙尚德, 吕亚萍, 郭静静, 毕艳兰, 马传国

(河南工业大学粮油食品学院, 郑州 450001)

摘要:阿魏酸主要来自米糠加工副产物谷维素,是一种酚酸,具有抗氧化、抗癌以及清除自由基等多种生理功能,但阿魏酸的水溶性和脂溶性比较差,限制了其应用。综述了阿魏酸的生理功能特性、制备方法,以及在亲水性和亲脂性环境体系中高值化改性、利用进展,为阿魏酸及其衍生物的合成和应用提供了一定的理论基础,可扩大阿魏酸的应用范围,同时有利于提高米糠的利用价值。

关键词:阿魏酸;米糠;亲脂性衍生物;亲水性衍生物;阿魏酰基脂肪醇酯;阿魏酰基脂肪酰基结构脂;阿魏酰基甘油酯

中图分类号:TS229;TS222+.1 文献标识码:A 文章编号:1003-7969(2020)05-0117-07

Progress in high utilization value of ferulic acid produced from by-product of rice bran processing

WANG Xinying, SUN Shangde, LÜ Yaping, GUO Jingjing, BI Yanlan, MA Chuanguo

(College of Food Science and Technology, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China)

Abstract: Ferulic acid, one kind of phenolic acid, is mainly produced from oryzanol, a by-product of rice bran processing. It has many physiological functions, including antioxidation, antitumor and free radical scavenging. However, the poor solubility of ferulic acid in water and oil systems have limited its application. The physiological functions and preparation method of ferulic acid, as well as the research progress in high utilization value for hydrophilic and lipophilic derivatives of ferulic acid were reviewed, which could provide some available information for its synthesis and application, expand the application range of ferulic acid and improve the utilization value of rice bran.

Key words: ferulic acid; rice bran; hydrophilic derivatives; lipophilic derivatives; feruloylated alkyl ester; feruloylated acylglycerols; feruloylated glycerols

阿魏酸(FA)是一种来自于植物的酚酸类化合物,分子式为 $C_{10}H_{10}O_4$,化学名称为4-羟基-3-甲氧基肉桂酸,广泛存在于米糠、麦麸、咖啡、当归、黄连、谷壳等植物的细胞壁中^[1],如玉米皮中主要的酚酸为阿魏酸,含量可达到玉米皮干重的3%^[2]。

阿魏酸相对分子质量为194.18,熔点为174℃,分子中含有碳碳双键,有顺式与反式两种结构,其中反式阿魏酸应用价值较高。顺式阿魏酸为黄色油状,反式阿魏酸为微黄色或白色结晶。阿魏酸可溶于乙酸乙酯、丙酮、热水等溶剂,难溶于非极性溶剂如苯等。

阿魏酸具有多种生理功能,在医药、食品、化妆品等方面有很高的应用价值。阿魏酸可从植物中提取,也可通过生物或化学方法合成。前者主要以米糠加工副产物谷维素为原料,通过水解法生产阿魏酸,该工艺简单,产率高,适合投入工业化生产。

我国是最大的稻谷生产国,稻谷年产量在2.0亿t以上,米糠的年产量约为1400万t,但米糠一般

收稿日期:2019-09-26;修回日期:2019-10-26

基金项目:国家“十三五”重点科技研发计划项目(SQ2018YFD040205);自然科学基金项目(31101301)

作者简介:王新颖(1994),女,在读硕士,研究方向为脂质化学(E-mail)1916642967@qq.com。

通信作者:孙尚德,教授,硕士生导师,博士(E-mail)shangdesun@haut.edu.cn。

作为饲料使用,只有10%左右的米糠用来制油或制备谷维素等产品,高值化利用率很低,而谷维素是生产阿魏酸的原料,因此开发米糠副产物高值化利用技术,可提高米糠副产物附加值,从而提高米糠的利用价值^[3]。

1 阿魏酸的生理功能特性

阿魏酸具有抗病毒、抗氧化、抗癌、消炎、调节内分泌、改善微循环、降低心肌缺血和耗氧量等多种生理功能^[4-8],可以治疗多种疾病,包括癌症、心血管疾病、糖尿病和皮肤病等^[7]。阿魏酸具有良好的抗氧化功能,可清除羟自由基、超氧阴离子自由基和过氧化氢等^[9],可抑制酪氨酸酶活性,使皮肤更有光泽、有弹性,因此在化妆品中可添加阿魏酸以增强抗

衰老、防晒和美白等功效。研究^[10]发现阿魏酸还具有提高精子活力、调节免疫力和清除亚硝基等功能。阿魏酸在食品工业中可用于生产香兰素、食品交联剂和防腐保鲜剂等,也可作为抗氧化剂和机能促进物质用于某些保健品中。

2 阿魏酸的生产制备

阿魏酸主要从植物中提取,或通过化学法和生物法合成。目前,谷维素水解已成为生产阿魏酸的主要方法,即先用碱水解谷维素得到阿魏酸钠盐,再对阿魏酸钠盐进行酸化从而得到阿魏酸(图1),此方法操作方便、效率高,有很好的工业化应用价值。邓红等^[11]利用碱水解谷维素制备阿魏酸,得率可达71.33%。

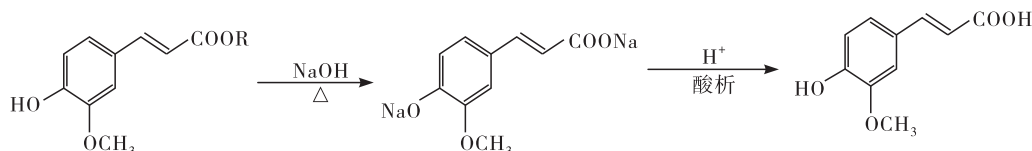


图1 谷维素制备阿魏酸的反应方程式

化学合成法是以一种或多种物质为反应物,通过一系列化学反应获得阿魏酸,主要通过 Witting - Horner 反应和 Knoevenagel 反应得到阿魏酸,产品为顺式和反式两种结构的混合物,但还有其他副反应发生,后续分离难度较大,并且反应时间长、溶剂用量大,产率低。

生物合成法通过微生物转化方式生产阿魏酸,是一种清洁有效的方法。陈洋等^[12]通过微生物法将从丁香油中提取的丁子香酚肉桂酸酯转化得到阿魏酸,但这种方法得率不高,不适合大量生产。

3 阿魏酸的高值化利用

由于阿魏酸溶解性比较差,为提高其利用价值,需对其进行改性。研究表明阿魏酸衍生物具有更高的生物活性和更低的毒性^[13]。目前,阿魏酸的改性主要集中在亲水性和亲脂性方面。

3.1 亲水性阿魏酸衍生物

3.1.1 阿魏酸盐

阿魏酸钠盐具有抗血小板聚集、抗血栓以及抗脂质过氧化等作用,能够扩张血管、改善心肌缺氧缺血^[14],增加血管密度^[15],还可以调节糖尿病患者的血脂水平,对糖尿病患者的肾脏有保护作用^[16],常用于治疗高血压、冠心病等疾病。唐刚华等^[17]以阿魏酸与相应的生物碱为原料,合成了阿魏酸哌嗪盐以及类似物阿魏酸川芎嗪盐和阿魏酸川芎啉盐,并进行了凝血功能等方面的药理实验,发现它们都具有较强的抗血栓和抗凝血功能。尚峰等^[18]以无水乙醇为溶剂,采用阿魏酸与饱和碳酸钠溶液反应制

备阿魏酸钠,产率可达97%以上,纯度大于99.7%。也有研究者利用阿魏酸与尼古丁(硫代烟碱)合成阿魏酸尼古丁生物碱盐,并评估了其抗氧化性能,发现其具有较强的抗氧化能力,DPPH 自由基清除活性为61.4%,可以保护红细胞免受氧化损伤^[19]。

3.1.2 阿魏酰基甘油酯

单阿魏酰基甘油酯(MFG)和二阿魏酰基甘油酯(DFG)是阿魏酸的水溶性酯,与阿魏酸具有相似的抗氧化活性和紫外吸收性能,而且易与甘三酯、脂肪酸等发生反应,是潜在的反应中间体。阿魏酸接入甘油基后,其水溶性明显提高,如阿魏酰基甘油酯(FG)在水中的溶解度(1.28 mg/mL)约是阿魏酸的2倍(0.62 mg/mL)。FG是典型的阿魏酸水溶性衍生物,具有降低心血管疾病、提高机体免疫力、强抗紫外线能力,可作为天然紫外线过滤器和抗氧化剂用于化工、食品和制药等行业,并且对人体无生物排异性,易生物降解。由于自然界植物中FG的含量极低(<0.1%),很难从天然原料中分离出来,这使得FG的制备尤为必要。

FG可通过化学法和酶法制备,如在离子液体[Bmim]BF₄和真空条件下,采用对甲苯磺酸为催化剂,催化阿魏酸与甘油的酯化反应合成FG,产率为98%^[20],高于常压下反应的产率(80%)^[20],高于以丙酮为溶剂,对甲苯磺酸催化阿魏酸与甘油反应的产率(88.12%)^[21],因为阿魏酸在离子液体体系中有较高的溶解度,抽真空可以去除水,从而促进了酯化反应。但化学合成法存在对反应条件要求苛刻、

反应时间长、高温、非对映体选择性、副产物多以及环境污染等缺点,限制了FG的化学合成。

与化学合成方法相比,酶法合成FG具有催化效率高、反应条件温和、对映体选择性高、能耗低等优点。但由于阿魏酸中含有苯环结构,存在强大的空间位阻和供电子效应,以及甘油的高黏度会限制阿魏酸的溶解,所以需要过量的甘油作为反应物才能获得较高的FG产率。在无溶剂体系中,用固定化脂肪酶Novozym 435催化阿魏酸乙酯(EF)与甘油反应合成FG,在温度60℃、底物比1:10条件下,FG产率高达96%,而且酶重复利用次数达到10次以上^[22]。EF取代阿魏酸增加了底物互溶性,反应条件更温和,因为EF的熔点(56~58℃)比阿魏酸的低(174℃),极性更小,这使其在甘油中的溶解度增加,有利于反应的进行。但甘油的过量存在,会对产品的分离纯化带来困难,并且在甘油比例高时,固定化脂肪酶和EF会成块地聚集在一起,使酶活性降低。Compton等^[23]曾尝试解决这个问题,以叔丁醇作为反应介质,酶催化EF与甘油合成FG,甘油的比例可降低(EF与甘油摩尔比1:1),反应7d才得到产物。为克服溶剂体系反应时间长、酶易失活等问题,本课题组采用离子液体作为反应媒介,发现离子液体对酶的热失活具有明显的保护作用,并可提高产品产率,如在离子液体EMIMTF₂N体系下,利用Novozym 435催化甘油与EF的酯交换反应生成DFG,在酶质量浓度45 mg/mL、温度70℃、反应12 h条件下,获得了较高的EF转化率(约为100%)和DFG产率(45%)^[24]。在另一种离子液体[BMIM]PF₆中,甘油与EF的摩尔比为1:1和0.62:1时,MFG和DFG的产率分别为(63.72 ± 1.26)%和(78.80 ± 2.09)%^[25]。此外,Matsuo等^[26]也采用固定化脂肪酶催化阿魏酸和甘油进行反应,发现阿魏酸在较低含水量的甘油中的溶解度随温度升高而增大,在80℃条件下,含水量7.5%的甘油最适合合成FG,固定化酶重复利用5次后,酶活性基本不会损失。也有一些学者采用其他脂肪酶,如Sankar等^[27]以枯草芽孢杆菌AkL13为原料培养产生的脂肪酶为催化剂,在正己烷溶剂体系中,50℃条件下,催化阿魏酸与甘油酯化合成FG,产率为35%。Tsuchiyama等^[28]采用阿魏酸酯酶,在二甲基亚砜体系下催化阿魏酸与甘油反应,在1%阿魏酸、85%甘油、5%二甲亚砜、温度50℃的条件下,阿魏酸转化率为81%。

由于生物酶价格昂贵,制约其在生产中的应用,而常用的无机酸催化剂如浓硫酸等存在污染环境、副产物多以及腐蚀仪器等缺点,因此需开发新型绿

色催化剂。基于此,本课题组开发了功能性离子液体[BSO₃HMIM]TS为催化剂,在甘油和EF摩尔比12.88:1、反应时间11.19 h条件下,EF转化率为98.05%,FG产率高达91.42%^[29]。Laszlo等^[30]为了能在工业中实现连续生产,在无溶剂体系下,将大豆油和EF在固定床生物反应器中直接进行酯交换反应,以减少酶的降解和酶载体的损失,从而延长催化剂的使用寿命,合成了单阿魏酰基甘油酯和二阿魏酰基甘油酯,反应144 h后EF转化率为64%。

此外,Kikugawa等^[31]利用聚甘油与阿魏酸发生酯化反应,合成了一种阿魏酰基二聚甘油的衍生物,该衍生物可溶于水以及多种有机溶剂(如甲醇、丙酮等),水溶性大于980 mg/mL,增加了阿魏酸的溶解度,并且具有和阿魏酸相当的抗氧化活性和较高的DPPH自由基清除能力。

3.1.3 阿魏酸淀粉酯和阿魏酸糖酯

为进一步提高阿魏酸衍生物的水溶性,李泉荟^[32]以玉米淀粉和EF为原料,通过脂肪酶催化合成了阿魏酸淀粉酯,发现其具有清除DPPH自由基和羟自由基等能力,并且透明度、持水力、溶解度明显高于原淀粉。Wen等^[33]利用绿色活化试剂N,N'-羰基二咪唑将阿魏酸转化为阿魏酸咪唑胺,然后将阿魏酸咪唑胺与玉米淀粉进一步反应生成阿魏酸玉米淀粉酯,发现阿魏酸玉米淀粉酯可作为一种有潜力的抗氧化膳食纤维,在食品和饮料工业中具有广阔的应用前景。

阿魏酸糖酯有良好的水溶性和耐热性,具有降血糖、改善肠道环境等多种功能。Couto等^[34]利用阿魏酸酯酶催化阿魏酸与低聚糖酯化,产生两亲性抗氧化物质阿魏酸糖酯。石萌等^[35]在无水混合有机溶剂体系中,先经化学法将阿魏酸转变成阿魏酸乙烯酯,然后再通过脂肪酶催化其与葡萄糖反应合成阿魏酸葡萄糖酯,50℃下反应72 h,产率达到80.9%。

3.2 亲脂性阿魏酸衍生物

对阿魏酸进行改性,形成具有特殊性质的亲脂性阿魏酸衍生物,具有抗氧化、抗炎、防晒等功能,并表现出更好的稳定性,在食品和化妆品工业中可作为强抗氧化和吸收紫外线的活性成分,其作为化妆品添加剂已用于防晒霜、洗发液等商品中,在食品、医药以及化妆品中有广阔的应用前景。常见的亲脂性阿魏酸衍生物主要包括阿魏酰基脂肪醇酯和阿魏酰基脂肪酰基结构脂。

3.2.1 阿魏酰基脂肪醇酯

由于阿魏酸中含有双键且烷烃较短,难以进入

脂质双分子层中,限制了其应用,因此可以将脂溶性较强的醇类分子与阿魏酸反应合成阿魏酰基脂肪醇酯,从而提高阿魏酸的化学稳定性,并且扩大其应用范围。如阿魏酰基戊酯、阿魏酰基己酯、阿魏酰基庚酯抗亚油酸脂质过氧化能力均比阿魏酸强^[36]。

李东明等^[37]利用浓硫酸作为催化剂催化阿魏酸与乙醇发生酯化反应生成阿魏酸乙酯,在酸醇摩尔比1:6下反应8 h,产率为81.92%。唐健红等^[38]采用对甲苯磺酸催化EF和异辛醇合成阿魏酰基异辛酯,80℃下反应10 h,产率为72%。肖明^[39]在130℃下,采用钛酸酯/对甲苯磺酸为混合催化剂,催化阿魏酸与烷基醇的酯化反应,成功合成了阿魏酰基-2-乙基己酯与阿魏酰基十二酯,产率分别为94.1%和81.8%,并发现阿魏酸乙酯、阿魏酰基-2-乙基己酯、阿魏酰基十二酯可抑制或延缓脂质过氧化。梁红冬等^[40]采用对甲苯磺酸催化阿魏酸和正丁醇反应,以环己烷为带水剂,阿魏酰基丁酯的产率为79.33%。

由于化学法具有副产物多、环境污染严重、反应选择性差等缺点,而生物酶催化法具有安全、环保、条件温和、高效性和专一性等优势,因此近年来生物酶催化法成为了研究的热点。Compton等^[41]用脂肪酶Novozym 435催化阿魏酸与乙醇或1-辛醇发生酯化反应,阿魏酸乙酯的产率为20%,阿魏酰基辛酯的产率为14%,并研究了阿魏酸乙酯与1-辛醇的反应,阿魏酰基辛酯产率为50%,在真空条件下,产率可提高到83%。郑丽妃^[42]在异辛烷溶剂体系中以Novozym 435为催化剂催化合成阿魏酰基油醇酯,在酸醇摩尔比1:8、温度65℃的条件下反应48 h,阿魏酸转化率可达99%。但有机溶剂有时会破坏脂肪酶的天然构象,使酶活性降低,影响产率。近年来,为克服有机溶剂造成的酶活性降低、环境污染等缺点,一些学者采用无溶剂体系,如Yoshida等^[43]在无溶剂体系中采用固定化南极假丝酵母脂肪酶为催化剂,催化阿魏酸与1-戊醇、1-己醇和1-庚醇反应,阿魏酸转化率达到90%以上。董立峰等^[44]选用无溶剂体系、Novozym 435为催化剂,催化阿魏酸乙酯和油醇反应,通过加入极性硅胶,在60℃下反应96 h,阿魏酰基油醇酯产率可达到65%,脂肪酶在反应9次后仍具有较高的催化活性。

为进一步提升反应效率,有学者采用离子液体作为溶剂。Shi等^[45]在新型离子液体[(EO)-3C-im][NTf₂]中,通过酶催化阿魏酸与月桂醇的酯化反应,制备了阿魏酰基月桂醇酯,产率为90.1%,并对其体外抗菌活性进行了评价。

3.2.2 阿魏酰基脂肪酰基结构脂

阿魏酰基单脂肪酰基结构脂(FMAG)和阿魏酰基二脂肪酰基结构脂(FDAG)是目前研究较多的亲脂性的阿魏酰基衍生物,是一类新型的功能性结构脂,具有比阿魏酸更强的脂溶性,并保持阿魏酸的生物活性,可用作亲脂性抗氧化剂和潜在的紫外线吸收剂。Sabaily等^[46]研究了三酰基甘油酯(TAGs)和阿魏酸的反应,反应12 d后结构脂产率可达30%。Compton等^[41]利用Novozym 435催化EF与三油酸甘油酯反应,甲苯作为溶剂,反应72 h后,32%的EF转化为FMAG,12%的EF转化为FDAG。Karboune等^[47]报道了阿魏酸与亚麻籽油的酯交换反应,亚麻籽油与阿魏酸的摩尔比为8:1,反应8 d后阿魏酸的转化率为28.9%。王强等^[48]在甲基乙基酮溶剂体系中利用脂肪酶Lipozyme RMIM催化阿魏酸与玉米胚芽油反应,反应28.1 h后,结构脂产率为59.1%。辛嘉英等^[49]在无溶剂体系中利用脂肪酶Novozym 435催化EF和三油酸甘油酯发生酯交换反应,采用减压旋转蒸发器去除反应过程中产生的副产物乙醇,并加入甘油,反应72 h后结构脂产率为59.5%。添加甘油可明显提高反应产率,但是甘油过量会稀释反应物浓度,并引起固定化酶结块,导致产率下降。

由于阿魏酸的熔点较高,并且与甘三酯的混溶性不好,因此在发生酯交换反应时,传质较慢,反应时间长,产率低,为进一步提高反应速率,Laszlo等^[50]将大豆油先和甘油反应生成甘一酯和甘二酯,再与EF反应,反应速率是EF和大豆油直接反应速率的3~6倍。酯交换反应速率会受酰基受体的限制,因此本课题组^[51]研究了脂肪酶Novozym 435催化EF与甘二酯发生酯交换反应,比较了不同的阿魏酸酰基受体(大豆油、双硬脂酸甘油酯和双油酸甘油酯)和不同的体系(无溶剂、有机溶剂和离子液体)对反应的影响,发现离子液体体系更利于亲水性产物的积累,无溶剂体系和异辛烷体系更利于亲脂性产物的积累,酰基受体双硬脂酸甘油酯更易形成亲脂性产物,其中在无溶剂体系中,EF和双硬脂酸甘油酯摩尔比1:1,真空条件下反应24 h后,EF转化率为(97.6±2.2)%,FMAG产率为(43.2±0.9)%,FDAG产率为(33.3±1.3)%。考虑到单硬脂酸甘油酯具有较低的空间位阻,且成本较低,因此本课题组^[52]研究了无溶剂体系下Novozym 435脂肪酶催化EF与单硬脂酸甘油酯的酯交换反应,在温度74℃、底物比1:1、真空条件下反应23 h后,EF转化率为98.3%,FMAG和FDAG产率分别为

36.6%和9.1%。这些研究表明含有游离羟基的甘油酯空间位阻相对较小,是比较理想的酰基受体。为提升酶的选择性和稳定性,本课题组探索了在离子液体体系下,Novozym 435 催化 EF 与单硬脂酸甘油酯反应,在离子液体[Emim]TF₂N 中获得了较高的 EF 转化率(98.4%),FG 产率为 31.1%,DFG 产率为 48.9%,该离子液体对酶活性有明显的保护作用,在 90℃时仍有活性^[53]。

由于阿魏酰基-酶的受体甘三酯、甘二酯和甘一酯都含有脂肪酰基,空间位阻较大,阻碍了阿魏酰基-酶与这些酰基受体的结合。为克服空间位阻对反应的限制问题,本课题组开发了两步合成法,以提升反应效率。首先采用对甲苯磺酸为催化剂,通过阿魏酸与甘油反应合成阿魏酰基甘油酯,然后再通过油酸与阿魏酰基甘油酯反应合成 FMAG 和 FDAG,产率分别为 34%和 66%^[20]。通过两步反应路线可将传统的制备功能性阿魏酰基脂肪酰基结构脂的时间由 144 h 缩短到 22 h,生物酶用量由原来的 50% 缩减到 20%,为阿魏酸和其他酚酸结构脂的合成开辟了一个有效方法。

此外,我们也探讨了不同空间位阻的脂肪酰基供体对阿魏酰基结构脂合成的影响,如在离子液体中,分别以大豆油和混合油酸为脂肪酰基供体,与单阿魏酰基甘油酯(FG)反应制备阿魏酰基脂肪酰基结构脂(FAGs)。结果显示对于混合油酸与 FG 的反应,在离子液体[C₁₀MIM]PF₆ 中,FG 转化率为(98.9±0.9)%,FAGs 产率为(88.9±0.6)%。对于 FG 与大豆油的反应,在离子液体[C₁₂MIM]PF₆ 中,FG 转化率为(94.3±0.7)%,FAGs 产率为(83.8±1.0)%,与使用 EF 或 FA 作反应物相比,FG 作为反应物与大豆油或混合油酸反应能显著提高亲脂性阿魏酰基脂肪酰基结构脂的产率,综合评价原料价格和使用的方便性,大豆油成为制备阿魏酰基脂肪酰基结构脂较好的原料选择^[54]。我们还研究了离子液体对脂肪酶 Novozym 435 催化蓖麻油与阿魏酸乙酯酯交换选择性制备新型蓖麻油基阿魏酰基结构脂的影响,在离子液体[EMIM]PF₆ 体系下,酶质量浓度 90 mg/mL、温度 90℃、EF 和蓖麻油摩尔比 1:2,可获得最大的 EF 转化率(约为 100%),同时对亲脂性 FMAG 和 FDAG 具有较高的反应选择性(0.68±0.01)^[55]。

4 结束语

阿魏酸作为米糠加工副产物中一种重要的活性成分,是一种重要的酚酸类化合物,具有很好的生理功能特性。由于阿魏酸的溶解性较差,其应用范围受到一定的局限,通过对阿魏酸分子改性不仅可以

提高其生理活性,又能扩大其应用范围。阿魏酸及其衍生物已在食品、化妆品、医药等行业中被广泛应用,随着研究的深入,其合成方法也逐渐从化学法向更高效和环保的生物催化方法转变。深入研究阿魏酸及其衍生物,可提高米糠的利用价值,提高资源的利用率,将产生良好的经济效益和社会效益,同时为粮食副产物资源的高值化应用和生物酶绿色加工技术在粮油食品等加工中的应用提供了新的方向,可有力推动粮食加工行业的发展。

参考文献:

- [1] 尤新. 植物种子皮壳中抗氧化剂阿魏酸与人体健康[J]. 食品与生物技术学报, 2012, 31(7):673-677.
- [2] 赖红武,黄俊,平丽娟,等. 响应面法优化从玉米皮提取阿魏酸工艺[J]. 粮食与饲料工业, 2013(2):16-18.
- [3] 章杏,郑金贵,王乌齐,等. 不同色稻米糠毛油及谷维素含量研究[J]. 福建农业学报, 2005, 20(1):53-57.
- [4] SRINIVASAN M, SUDHEER A R, PILLAI K R, et al. Influence of ferulic acid on γ -radiation induced DNA damage, lipid peroxidation and antioxidant status in primary culture of isolated rat hepatocytes[J]. Toxicology, 2006, 228(2/3):249-258.
- [5] FREGOLENTE L V, BATISTELLA C B, FILHO R M, et al. Optimization of distilled monoglycerides production[J]. Appl Biochem Biotechnol, 2006, 131(1/2/3):680-693.
- [6] HUANG W Y, CAI Y Z, ZHANG Y. Natural phenolic compounds from medicinal herbs and dietary plants: potential use for cancer prevention[J]. Nutr Cancer, 2009, 62(1):1-20.
- [7] MANCUSO C, SANTANGELO R. Ferulic acid: pharmacological and toxicological aspects[J]. Food Chem Toxicol, 2014, 65:185-195.
- [8] KHAN N R, RATHOD V K. Enzyme catalyzed synthesis of cosmetic esters and its intensification; a review[J]. Process Biochem, 2015, 50(11):1793-1806.
- [9] COMPTON D L. Lipid-based cosmeceuticals[J]. Inform, 2006, 17:793-795.
- [10] SHAO P, JIANG S T, YING Y J. Optimization of molecular distillation for recovery of tocopherol from rapeseed oil deodorizer distillate using response surface and artificial neural network models[J]. Food Bioprod Process, 2007, 85(2):85-92.
- [11] 邓红,严勃,孟永宏,等. 响应曲面法优化碱水解谷维素制取阿魏酸的工艺[J]. 食品工业科技, 2013, 34(16):245-249.
- [12] 陈洋,唐瑶,曹婉鑫,等. 阿魏酸的制备及在食品工业中应用的研究进展[J]. 杭州化工, 2014, 44(4):12-15.
- [13] 梁红冬. 阿魏酸的合成及抗氧化性能的研究[J]. 化学与生物, 2012, 29(1):60-62.
- [14] 余占彪. 阿魏酸钠治疗冠心病效果及对机体血管内皮功

- 能的保护效果评价[J]. 甘肃科技, 2018(3):109-110.
- [15] 陈爱春, 舒化青, 周志鸿, 等. 阿魏酸钠对慢性脑缺血大鼠的神经保护作用机制研究[J]. 中国神经免疫学和神经病学杂志, 2017, 24(6):411-415.
- [16] 张清德, 曲忠森. 阿魏酸钠对糖尿病肾病的保护作用及机制[J]. 中国中西医结合肾病杂志, 2009, 10(10):890-892.
- [17] 唐刚华, 姜国辉, 王世真, 等. 阿魏酸盐的合成及药理作用研究[J]. 中国药学杂志, 1999, 34(10):697-699.
- [18] 尚峰, 柴凤兰. 阿魏酸钠合成工艺改进研究[J]. 化学研究, 2016, 7(5):570-572.
- [19] JASIEWICZ B, MALCZEWSKA-JASKOLA K, MATUSZAK M, et al. Antioxidant properties of ferulic acid salts with nicotine, thionicotinic and selenonicotinic [J]. Lett Org Chem, 2016, 13(8):554-559.
- [20] SUN S D, YANG G L, BI Y L, et al. Chemoenzymatic synthesis of feruloylated monoacyl and diacylglycerols in ionic liquids [J]. Biotechnol Lett, 2009, 31(12):1885-1889.
- [21] 张娟. 阿魏酸单甘油酯的合成及功能性研究[D]. 江苏无锡: 江南大学, 2007.
- [22] SUN S D, SHAN L, JIN Q Z, et al. Solvent-free synthesis of glyceryl ferulate using a commercial microbial lipase [J]. Biotechnol Lett, 2007, 29(6):945-949.
- [23] COMPTON D L, LASZLO J A, EVANS K O. Antioxidant properties of feruloyl glycerol derivatives [J]. Ind Crop Prod, 2012, 36(1):217-221.
- [24] SUN S D, QIN F, BI Y L, et al. Enhanced transesterification of ethyl ferulate with glycerol for preparing glyceryl diferulate using a lipase in ionic liquids as reaction medium [J]. Biotechnol Lett, 2013, 35(9):1449-1454.
- [25] SUN S D, CHEN X W. Kinetics of enzymatic synthesis of monoferuloyl glycerol and diferuloyl glycerol by transesterification in [BMIM]PF₆ [J]. Biochem Eng J, 2015, 97(5):25-31.
- [26] MATSUO T, KOBAYASHI T, KIMURA Y, et al. Continuous synthesis of glyceryl ferulate using immobilized *Candida antarctica* lipase [J]. J Oleo Sci, 2008, 57(7):375-380.
- [27] SANKAR K, ACHARY A. Synthesis of feruloyl ester using bacillus subtilis AKL13 lipase immobilized on celite® 545 [J]. Food Technol Biotechnol, 2017, 55(4):542-552.
- [28] TSUCHIYAMA M, SAKAMOTO T, FUJITA T, et al. Esterification of ferulic acid with polyols using a ferulic acid esterase from *Aspergillus niger* [J]. Biochim Biophys Acta Gen Sub J, 2006, 1760(7):1071-1079.
- [29] 陈小威. 阿魏酰基甘油酯的制备及其酯交换特性的研究[D]. 郑州: 河南工业大学, 2014.
- [30] LASZLO J A, COMPTON D L, ELLER F, et al. Packed-bed bioreactor synthesis of feruloylated monoacyl and diacylglycerols: clean production of a “green” sunscreen [J]. Green Chem, 2003, 5:382-386.
- [31] KIKUGAWA M, TSUCHIYAMA M, KAI K, et al. Synthesis of highly water-soluble feruloyl diglycerols by esterification of an *Aspergillus niger* feruloyl esterase [J]. Appl Microbiol Biotechnol, 2012, 95(3):615-622.
- [32] 李泉荟. 非水体系脂肪酶催化阿魏酸淀粉酯合成[D]. 哈尔滨: 哈尔滨商业大学, 2017.
- [33] WEN Y, YE F Y, ZHU J F, et al. Corn starch ferulates with antioxidant properties prepared by N,N'-carbonyldiimidazole-mediated grafting procedure [J]. Food Chem, 2016, 208:1-9.
- [34] COUTO J, ST-LOUIS R, KARBOUNE S. Optimization of feruloyl esterase-catalyzed synthesis of feruloylated oligosaccharides by response surface methodology [J]. J Mol Catal B Enzym, 2011, 73(1/2/3/4):53-62.
- [35] 石萌, 孙衍, 聂华丽, 等. 有机相酶促合成阿魏酸糖酯 [J]. 精细化工, 2014, 31(4):475-479.
- [36] XU F, SHIMA M, KADOTA M, et al. Suppressive effect of alkyl ferulate on the oxidation of linoleic acid [J]. Biosci Biotechnol Biochem, 2006, 70(2):457-461.
- [37] 李东明, 吕彤, 陈晶, 等. 合成阿魏酸乙酯方法的研究 [J]. 当代化工, 2005, 34(5):318-320.
- [38] 唐健红, 曾庆友. 阿魏酸异辛酯的绿色合成 [J]. 华侨大学学报, 2011, 32(5):551-555.
- [39] 肖明. 阿魏酸酯的合成及其抗氧化活性研究[D]. 西安: 西北大学, 2013.
- [40] 梁红冬, 葛雅莉. 阿魏酸正丁酯的合成研究 [J]. 广东石油化工学院学报, 2018, 28(6):20-22.
- [41] COMPTON D L, LASZLO J A, BERHOW M A. Lipase-catalyzed synthesis of ferulate esters [J]. J Am Oil Chem Soc, 2000, 77(5):513-519.
- [42] 郑丽妃. 不同反应介质中脂肪酶催化阿魏酸油醇酯的合成[D]. 福州: 福建师范大学, 2009.
- [43] YOSHIDA Y, KIMURA Y, KADOTA M, et al. Continuous synthesis of alkyl ferulate by immobilized *Candida antarctica* lipase at high temperature [J]. Biotechnol Lett, 2006, 28(18):1471-1474.
- [44] 董立峰, 王艳, 辛嘉英, 等. 无溶剂体系脂肪酶催化合成阿魏酸油醇酯 [J]. 分子催化, 2011, 25(3):262-268.
- [45] SHI Y G, WU Y, LU X Y, et al. Lipase-catalyzed esterification of ferulic acid with lauryl alcohol in ionic liquids and antibacterial properties in vitro against three food-related bacteria [J]. Food Chem, 2017, 220:249-256.
- [46] SABAILY K, KARBOUNE S, ST-LOUIS R, et al. Lipase-catalyzed transesterification of trilinolein or trilinolenin with selected phenolic acid [J]. J Am Oil Chem Soc, 2006, 83:101-107.

- [25] 董聪,李芳,王琳,等. 超声波预处理葵花籽粕蛋白制备抗氧化多肽的研究[J]. 食品研究与开发,2015,36(24):10-14.
- [26] 徐姗姗,阮美娟,李广鹏. 葵花籽粕多肽的提取工艺研究[J]. 食品工业科技,2012,33(20):245-247.
- [27] 付娅男. 呈鲜味的葵花籽蛋白酶解肽的制备及其结构表征[D]. 呼和浩特:内蒙古农业大学,2018.
- [28] 代重山,李道稳,汤树生,等. 绿原酸的生物学功能及其在动物生产中的应用[J]. 中国饲料,2015(19):5-8,16.
- [29] 邓本兴,张维刚,陈敬欢,等. 葵花籽粕中绿原酸提取工艺的研究进展[J]. 广东化工,2011,38(1):82-83.
- [30] 孙阳,黄和,胡焱. 绿原酸提取纯化方法的研究进展[J]. 化学试剂,2017,39(3):257-262.
- [31] 李彩云,康健,刘晓娜,等. 微波超声辅助优化葵花籽粕绿原酸的提取工艺[J]. 中国油脂,2016,41(2):88-91.
- [32] 邓本兴,张维刚,陈敬欢,等. 葵花籽粕中提取绿原酸的工艺优化[J]. 广东化工,2011,38(9):10-11,18.
- [33] 袁粉粉,余长坡. 葵花籽粕中绿原酸的微波提取工艺研究[J]. 湖南饲料,2018(5):32-36.
- [34] 罗丰收,杨海燕,绪建荣,等. 超声波辅助醇提法脱除脱脂葵花籽粕绿原酸工艺研究[J]. 食品工业,2014,35(9):23-27.
- [35] 肖咏梅,李明,毛璞,等. 黄酮类化合物生物改性及活性的研究进展[J]. 河南工业大学学报(自然科学版),2019,40(2):123-131,139.
- [36] 张海容,贺泽民,高瑞苑,等. 超声辅助提取葵花籽黄酮及其抗氧化活性研究[J]. 中国油脂,2018,43(8):133-136,142.
- [37] 宁建红,张杰,李霞. 膳食纤维的生理功能、制备方法和改性技术的研究进展[J]. 中国食物与营养,2019,25(1):43-45.
- [38] 陈永胜,李志光,钟慧敏. 葵花脱脂粕膳食纤维提取工艺的研究[J]. 食品科学,2007(12):211-215.
- [39] 褚盼盼,胡筱,林智杰. 葵花粕水溶性膳食纤维的提取工艺及其理化性质研究[J]. 食品科技,2016,41(12):203-207.
- [40] 伦志国. 蛋白饲料原料葵花籽粕的应用[J]. 饲料广角,2017(4):46-47.
- [41] 周国安,宗俊贤,卢建,等. 葵花籽粕替代豆粕对如皋草鸡产蛋性能、常规蛋品质 and 经济效益的影响[J]. 中国家禽,2011,33(9):27-30.
- [42] 邹轶,刘松柏,彭运智,等. 葵花籽粕在肉鸡饲料中的应用[J]. 动物营养学报,2018,30(8):2894-2901.
- [43] 周锦龙,罗华军,王慧,等. 日粮中不同添加比例葵花粕对蛋鸡生产性能和蛋品质的影响[J]. 湖南饲料,2019(2):38-43.
- [44] OLIVEIRA A S, CAMPOS J M S, OGUNADE I M, et al. Performance and utilization of nutrients in dairy cows fed with sunflower meal[J]. J Agric Sci, 2018, 156(10):1233-1240.
- [45] DADALT J C, VELAYUDHAN D E, NETO M A T, et al. Ileal amino acid digestibility in high protein sunflower meal and pea protein isolate fed to growing pigs with or without multi-carbohydrase supplementation[J]. Anim Feed Sci Technol, 2016, 221: 62-69.
- [46] 朱丽萍,MANFRED W. 葵花籽粕可促进仔猪茁壮生长[J]. 国外畜牧学(猪与禽),2017,37(4):35-37.
- [47] 夏明亮,程璐. 葵花籽粕的营养价值及其在养猪生产中的合理使用[J]. 饲料研究,2019,42(4):87-90.
- [48] 王强,龙洁,任彦荣,等. 响应面法优化阿魏酰基脂肪酸酯合成工艺及产物稳定性[J]. 食品科学,2015,36(12):17-21.
- [49] 辛嘉英,陈林林,张蕾,等. 无溶剂体系脂肪酶催化阿魏酸油酸甘油酯合成研究[J]. 中国粮油学报,2009,24(5):74-79.
- [50] LASZLO J A, COMPTON D L. Enzymatic glycerolysis and transesterification of vegetable oil for enhanced production of feruloylated glycerols[J]. J Am Oil Chem Soc,2006,83(9):765-770.
- [51] 周文雅. 不同反应体系中酶催化阿魏酸乙酯与甘二酯酯交换反应规律的研究[D]. 郑州:河南工业大学,2014.
- [52] SUN S D, SONG F F, BI Y L, et al. Solvent-free enzymatic transesterification of ethyl ferulate and monostearin: optimized by response surface methodology[J]. J Biotechnol,2013, 164(2):340-345.
- [53] SUN S D, HU B X, SONG F F, et al. Ionic liquids improve the selective synthesis of hydrophilic glyceryl ferulates by the enzymatic transesterification of ethyl ferulate with monostearin: comparison with organic solvents[J]. Eur J Lipid Sci Technol, 2015, 117(8):1171-1178.
- [54] SUN S D, HU B X, QIN F, et al. Comparative study of soybean oil and the mixed fatty acids as acyl donors for enzymatic preparation of feruloylated acylglycerols in ionic liquids[J]. J Agric Food Chem, 2015, 63(32):7261-7269.
- [55] SUN S D, ZHU S. Enzymatic preparation of castor oil-based feruloylated lipids using ionic liquids as reaction medium and kinetic model[J]. Ind Crop Prod,2015,73:127-133.

(上接第122页)